1853

Risler

SYNTHÈSES
DE PHARMACIE
ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

le 3 décembre 1853,

PAR JEAN RISLER,

DE MULHOUSE (HAUT-RHIN).





PARIS.

E. THUNOT ET Ce, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON.

1853

PROFESSEURS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. Duméril.
Bouchardat.

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, Directeur.
Guibourt, Secrétaire, Agent comptable.
Lecanu, Professeur titulaire.

PROFESSEURS.

MM.	Bussy.	Chimie.
	Gaultier de Claubry.	Chimie.
	Lecanu.	Pharmacie.
	Chevallier.	Pharmacie.
	Guibourt.	Histoire naturelle.
	Guilbert.	Histoire naturelle.
	Chatin.	Botanique.
	Caventou.	Toxicologie.
	Soubeiran.	Physique.

AGRÉGÉS.

MM. Grassi.
Ducom.
Figuier.
Robiquet.
Reveil.

Nota. *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

SYNTHÈSES

DE PHARMACIE ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE DE PHARMACIE.



SIROP DE RHUBARBE COMPOSÉ.

(*Sirop de Chicorée composé.*)

SYRUPUS CUM RHEO COMPOSITUS.

℞ Racine de Rhubarbe (*Rheum palmatum*).	96
Racine sèche de Chicorée (*Cichorium intybus*).	96
Feuilles sèches de Chicorée (*Cichorium intybus*).	140
— de Fumeterre (*Fumaria officinalis*).	48
— de Scolopendre (*Scolopendrium officinarum*).	48
Baies d'Alkékenge (*Physalis Alkekengi*).	32
Cannelle (*Laurus cinnamomum*) concassée et dépoudrée.	8
Santal citrin (*Santalum album*) râpé et dépoudré.	8
Sirop simple (*Syrupus simplex*).	2250

Cassez la rhubarbe par morceaux, versez dessus 500 grammes d'eau à 80 degrés; laissez infuser pendant douze heures; passez avec une légère expression, et conservez la liqueur au frais.

Mettez alors le résidu de rhubarbe dans un bain-marie avec la racine de chicorée concassée, les feuilles incisées et les baies d'Alkékenge ouvertes; versez-y 2500 grammes d'eau bouillante; après vingt-quatre heures d'infusion passez avec expression; décantez la liqueur et filtrez-la; mélangez-la au sirop, et faites évaporer à l'ébullition; sur la fin ajoutez la première infusion de rhubarbe, et faites évaporer jusqu'à ce que le sirop marque 30°; passez-le bouillant, et recevez-le dans un bain-marie, dans lequel vous aurez mis un nouet contenant la cannelle et le santal citrin; couvrez le bain-marie; au bout de douze heures retirez le nouet, et mettez le sirop en bouteilles.

TABLETTES D'IPÉCACUANHA.

TABELLÆ CUM IPECACUANHA.

℞ Poudre d'Ipécacuanha (*Pulvis Ipecacuanhæ*). . 12
Sucre très-blanc en poudre (*Pulvis Sacchari albissimi*). 600
Mucilage de Gomme adragante à l'eau de Fleurs d'Oranger (*Mucago de Gummi tragacanthâ et Aquâ Naphe*). . . . . Q. S.

Mêlez la poudre d'Ipécacuanha au sucre; ajoutez le mucilage et pétrissez à la main pour obtenir une pâte que vous diviserez en tablettes de 60 centigrammes. Chaque tablette contiendra 12 milligrammes de poudre d'Ipécacuanha.

EXTRAIT DE QUINQUINA MOU.

EXTRACTUM MOLLE KINÆKINÆ.

℞ Quinquina gris (*Cinchona condaminea*). 500
Eau distillée (*Aqua stillatitia*). 3000

Concassez le quinquina et faites-le bouillir dans l'eau pendant un quart d'heure, passez; faites bouillir le résidu pendant un quart d'heure dans trois autres litres d'eau, passez encore, réunissez les liqueurs, et évaporez-les à la chaleur du bain-marie en consistance d'extrait.

EMPLATRE DIACHYLON GOMMÉ.

EMPLASTRUM DIACHYLUM GUMMATUM.

℞ Emplâtre simple (*Emplastrum simplex*). . . . 1000
Cire jaune (*Cera flava*). 64
Poix blanche (*Pix alba*). 64
Térébenthine du Mélèze (*Terebenthina Laricis*). . 64
Gomme-résine ammoniaque (*Gummi-resina ammoniacum*). 24
—— Bdellium (*Bdellium*). 24
—— Galbanum (*Galbanum*). 24
—— Sagapénum (*Sagapenum*). 24

Faites liquéfier l'emplâtre simple avec la cire ; d'autre part faites liquéfier également la poix avec la térébenthine ; passez ce dernier mélange et ajoutez-le au premier ; versez ensuite dans la masse emplastique et incorporez par l'agitation les gommes-résines qui auront été préalablement dissoutes dans l'alcool à 21° Cart. (56° cent.), puis ramenées par la distillation et l'évaporation en consistance du miel épais. Quand l'emplâtre sera suffisamment refroidi roulez-le en magdaléons.

TEINTURE ÉTHÉRÉE DE DIGITALE POURPRÉE.

TINCTURA ÆTHEREA DE DIGITALE PURPUREA.

♃ Poudre de feuilles de digitale pourprée (*Pulvis digitalis purpureæ*). 62,5
Éther sulfurique (*Æther sulfuricus*). 250

Traitez la poudre de digitale par l'éther dans un entonnoir à déplacement ; renfermez le liquide éthéré dans un flacon bien bouché, conservez-le pour l'usage.

OXYDE DE ZINC SUBLIMÉ.

(*Fleurs de Zinc.*)

OXYDUM ZINCICUM IGNE PARATUM.

♃ Zinc du commerce (*Zincum venale*). 1000

Faites-le fondre dans un creuset d'une grande capacité. Portez la température au rouge blanc ; recouvrez incomplétement le creuset avec son couvercle, de manière à laisser accès à l'air. Une portion du zinc s'oxydera en se volatilisant, et viendra se déposer dans la partie supérieure du creuset sous la forme de flocons lanugineux.

Lorsque la quantité d'oxyde formé sera assez considérable, on l'enlèvera à l'aide d'une petite cuiller de fer ou d'un morceau de

fil de fer disposé en forme de fourchette ; on le laissera refroidir, puis on l'enfermera pour l'usage.

Il faut dans cette opération éviter de découvrir trop complétement le creuset, la majeure partie de l'oxyde se répandrait dans l'air en petits filaments blancs. Lorsqu'on a enlevé avec l'oxyde un peu de métal non oxydé, ce dernier brûle avec une légère flamme après sa sortie du creuset, et maintient l'oxyde en incandescence pendant quelques instants ; dans ce cas l'oxyde retient toujours quelques particules métalliques non oxydées ; il est moins blanc et plus dense.

Il arrive fréquemment que les premières portions d'oxyde qui se produisent sont colorées en jaune rougeâtre ; on doit les mettre de côté et ne conserver le produit que lorsqu'il est parfaitement blanc.

L'oxyde de zinc doit être entièrement soluble sans effervescence dans l'acide chlorhydrique. Cette dissolution doit donner avec l'ammoniaque un précipité complétement soluble dans un excès d'ammoniaque.

SOUDE CAUSTIQUE LIQUIDE.

(*Lessive des Savonniers.*)

OXIDUM SODICUM AQUA SOLUTUM.

℞ Carbonate de soude cristallisé (*Carbonas sodicus in cristallos concretus*). 1000
Chaux vive (*Oxydum calcicum*). 400
Eau (*Aqua*). 6000

Éteignez la chaux ; délayez-la dans l'eau, de manière à obtenir un lait bien homogène ; ajoutez-y le carbonate de soude, et faites bouillir le mélange pendant une demi-heure dans une marmite de fer, en ayant soin d'agiter continuellement et d'ajouter de l'eau pour remplacer celle qui s'évapore.

Jetez le tout sur un carré de toile très-propre et non coloré, recueillez le liquide clair, lavez le résidu ; réunissez l'eau de lavage au premier liquide, et évaporez rapidement le tout dans une bassine d'argent ; desséchez complétement le produit ; faites-le entrer en fusion, en augmentant suffisamment la température, et coulez le liquide dans une large bassine ou sur une plaque métallique où il se refroidira.

En dissolvant cette *soude caustique solide*, dans suffisante quantité d'eau, pour que la dissolution froide marque 36° à l'aréomètre de Baumé, laissant déposer et décantant la liqueur claire, vous aurez la *soude caustique liquide* ou *lessive des savonniers.*

Elle doit être conservée dans des flacons exactement bouchés.

ACIDE BENZOIQUE SUBLIMÉ.

(Fleurs de Benjoin.)

ACIDUM BENZOICUM SUBLIMATIONE PARATUM.

♃	Benjoin larmeux (*Balsamum Benzoinum*). . . .	1000
	Sable fin (*Arena tenuis*).	1000

Réduisez le benjoin en poudre grossière, mélangez-le exactement avec le sable; mettez le mélange dans une terrine qui puisse supporter l'action de la chaleur; recouvrez celle ci avec une terrine de même forme, mais non vernissée, et percée, à la partie supérieure, d'un petit trou pour le dégagement des vapeurs non coercibles. Les deux vases étant bien ajustés l'un sur l'autre, et les jointures fermées avec des bandes de papier collé, placez sur un feu modéré la terrine inférieure, de manière à ce que le fond seulement soit exposé à l'action de la chaleur pendant une heure environ; laissez refroidir et délutez. L'acide qui sera condensé, sous forme de longues aiguilles blanches à la surface de la terrine supérieure, sera recueilli avec soin et renfermé dans un bocal à large ouverture.

On est guidé dans la conduite de l'opération par les vapeurs qui se dégagent par l'ouverture pratiquée à la terrine supérieure. Lorsqu'elles sont abondantes, épaisses, piquantes, on ralentit le feu; on l'active au contraire lorsqu'elles sont peu apparentes. Le résidu de l'opération est remis en poudre et chauffé de nouveau; il fournit une seconde quantité d'acide benzoïque; on doit même le reprendre une troisième et une quatrième fois, jusqu'à ce qu'il cesse d'en produire.

L'acide benzoïque ainsi obtenu est quelquefois parfaitement blanc, mais plus ordinairement coloré en jaune par une huile volatile; il est toujours très-odorant. C'est sous cet état qu'on doit l'employer en médecine.

On peut retirer de 1000 parties de benjoin environ 40 d'acide benzoïque.

ACÉTATE DE POTASSE.

(*Terre foliée de Tartre.*)

ACETAS POTASSICUS.

℞ Carbonate de potasse purifié (*Carbonas potassicus*). 1000
Acide acétique (*Acidum aceticum*) à 3° ou 4°. . . Q. S.

Dissolvez le carbonate de potasse par petites portions dans l'acide acétique ; agitez le mélange pour faciliter la dissolution ; laissez la liqueur faiblement acide ; filtrez et évaporez dans une bassine d'argent.

Lorsque la liqueur sera arrivée à un certain degré de concentration, vous verrez se former à sa surface une pellicule légère, boursouflée, dont l'épaisseur augmentera successivement ; il faudra la rejeter sur le bord de la bassine à l'aide d'une écumoire ou d'une spatule d'argent. Lorsque le liquide sera entièrement évaporé, laissez encore pendant quelques instants l'acétate de potasse exposé à l'action de la chaleur afin de le bien dessécher, puis enfermez-le encore chaud dans des flacons que vous fermerez hermétiquement.

Quand on opère sur des quantités un peu considérables, il faut, lorsque la dissolution a été évaporée à pellicule, la diviser en petites parties de 500 grammes environ, que l'on évapore séparément à siccité.

Préparé comme il vient d'être dit, l'acétate de potasse doit être blanc, léger, sans odeur d'empyreume, très-déliquescent à l'air ; il ne doit point présenter de réaction alcaline, résultat que l'on obtient en maintenant toujours les dissolutions faiblement acides pendant l'évaporation.

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

DU CUIVRE

DANS LES SUBSTANCES ALIMENTAIRES.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS,

le 3 décembre 1853,

PAR J. RISLER,

DE MULHOUSE (HAUT-RHIN).



PARIS.

IMPRIMÉ PAR E. THUNOT ET Cᵉ,

RUE RACINE, 26.

1853

A MON BON PÈRE.

Le seul bonheur que tu as éprouvé dans ta vie, pleine de labeurs et de sacrifices, a été de nous aimer ; ton seul désir, de nous rendre heureux. Puissé-je désormais acquitter la dette énorme que j'ai contractée envers toi, et te donner à mon tour quelque satisfaction ! C'est là mon unique ambition.

Sois assez bon pour accepter cette dédicace, et crois qu'en m'occupant de ce travail, je ne pensais qu'au plaisir que pourrait te procurer toute l'envie que j'ai de me rendre digne de te succéder.

A LA MÉMOIRE DE MON EXCELLENTE MÈRE,

Tribut de mes regrets éternels !

J. RISLER.

Je prie MM. Bussy, Chevallier et Soubeiran de recevoir l'expression de ma plus vive gratitude.

Leur bienveillant accueil, leurs sages conseils m'ont honoré et encouragé pendant le cours de mes études.

DU CUIVRE

DANS LES SUBSTANCES ALIMENTAIRES.

Il n'y a point d'année que les papiers publics ne rapportent les funestes accidents occasionnés par la rouille des vaisseaux de cuivre, même étamés, dans lesquels on avait conservé ou préparé des aliments.

Ces malheurs sont si fréquents, et tant de personnes, même des familles entières et des communautés, en sont si souvent les victimes, que la police sera sollicitée de proscrire en France, à l'imitation de la Suède, ce dangereux métal pour les ustensiles de cuisine, et qu'il sera défendu de s'en servir pour toutes les préparations des aliments ou des médicaments, et de tout ce qui doit entrer dans le corps de l'homme.

Nous nous estimerions heureux si notre réclamation pouvait attirer l'attention du gouvernement sur un objet aussi essentiel, et si nous pouvions l'exciter à prévenir des maux cruels, d'autant plus difficiles à éviter, qu'ils sont déguisés sous des mets délicats, et qu'ils sont communément la suite du luxe et de l'abondance des grandes tables.

(*Extrait du Dictionnaire universel de police*, t. XIII, p. 287, année 1787.)

INTRODUCTION HISTORIQUE.

Le cuivre est un des métaux les plus connus; il a été l'objet de nombreux travaux faits, tant sous le point de vue chimique que sous le point de vue toxicologique et hygiénique. Depuis longtemps on sait que ce corps se trouve souvent introduit dans les substances alimentaires, soit par suite de leur préparation dans des vases de cuivre, soit parce qu'on fait intervenir des sels de cuivre pour donner une couleur verte à certains légumes. On en a signalé les inconvénients, et malgré les avertissements réitérés, cette vieille ha-

bitude a persisté et persiste encore. Ce n'est pourtant pas la faute des administrations; cette grave question les préoccupe depuis longtemps: dès le XVIIe siècle, le collége de santé de Suède a rendu un décret dans lequel le cuivre est proscrit des cuisines pour les ustensiles et vaisseaux destinés à préparer ou contenir les aliments; cependant le cuivre est très-abondant en Suède. Lenoir, lorsqu'il présidait à la police de la capitale, a interdit l'emploi des vases de cuivre pour y déposer le lait.

Le sujet que je me propose de traiter ici n'est donc pas neuf, et si je m'en occupe, ce n'est pas même dans l'espoir d'ajouter des faits nouveaux à une matière qui a été traitée par tant de chimistes distingués; mais on ne revient jamais trop sur des questions qui, comme celle de la recherche du cuivre dans les substances alimentaires, touchent de si près à la santé publique. Faire l'historique de cette question, résumer les travaux qui ont été exécutés à ce sujet, voilà le plan de cette thèse, que je compléterai par un exposé des expériences que cette étude m'a suggérées, expériences qui ont eu pour but principal de mettre en pratique les savantes leçons de mes professeurs.

La recherche du cuivre dans les substances alimentaires est généralement une opération longue et difficile; le plus souvent la matière organique masque l'effet des réactifs, ou peut même donner de fausses indications. Dans des liquides renfermant une faible quantité de cuivre, l'action de l'hydrogène sulfuré, du cyanure double de potassium et de fer, de l'ammoniaque, réactifs les plus sensibles des composés de ce métal, l'action, dis-je, est masquée ou nulle. Dans les substances solides ou à l'état de pulpe, ces mêmes réactifs ne parlent pas. Le procédé le plus sensible qu'on ait employé pour déceler de petites quantités de cuivre dans des liquides ou substances organiques, est une aiguille ou une petite lame de fer bien décapée, qui se recouvre, au bout d'un temps plus ou moins long, d'une couche de cuivre métallique.

CUIVRE PHYSIOLOGIQUE.

Avant de m'occuper de la manière dont le cuivre a pu être introduit dans les substances alimentaires que je vais passer en revue, je dois me poser la question de savoir si ces substances ne pourraient, dans certains cas, contenir du cuivre à l'état normal.

Nous savons que ce métal se trouve naturellement dans beaucoup de végétaux, et même dans le corps de l'homme. MM. Chevallier et Cottereau (1) ont réuni dans un mémoire très-intéressant tous les faits historiques relatifs au cuivre physiologique.

On considéra d'abord la présence de ce métal dans les substances organiques comme accidentelle; dès 1768 Margraff trouva du sulfate de fer cuivreux dans un sel que l'on prétendait provenir de l'urine de rhinocéros. Vers 1780, Gahn constatait la présence du cuivre dans le résidu obtenu par la combustion du quart d'une feuille de papier (Berzélius, *Traité du chalumeau*, 1821, p. 7); mais cette expérience, comme l'a fait observer M. Sarzeau (2), ne prouve que l'extrême sensibilité du chalumeau manié par des mains habiles; car les papiers et les chiffons qui servent à la fabrication du papier peuvent très-bien avoir été colorés ou teints avec des matières cuprifères. Vauquelin trouva du cuivre dans une plante, mais le fait lui parut si extraordinaire qu'il le négligea. Plus tard, il trouva du cuivre dans le sang, mais il l'attribua au vase de cuivre dont il s'était servi pendant l'analyse.

L'honneur de la découverte du cuivre dans les matières

(1) *Annales d'hygiène publique*, t. XLI, p. 387, année 1849.

(2) *Journal de Pharmacie*, t. XVI, p. 505.

organiques est véritablement dû à Bucholz et au docteur Meissner. Le travail de Meissner, inséré dans le quatrième volume des *Annales de Chimie et de Physique*, page 106, nous apprend que ce chimiste a constaté l'existence du cuivre dans un grand nombre de végétaux. Le procédé d'analyse qu'il a suivi ne lui a pas permis d'évaluer la quantité toujours minime du métal renfermé dans ces substances.

En 1830, M. Sarzeau (1) fit connaître un travail sur la présence du cuivre dans les végétaux et dans le sang. A la place du procédé défectueux de Meissner, ce chimiste se servit du procédé suivant, plus long il est vrai, mais permettant de déterminer de faibles quantités de cuivre.

M. Sarzeau opérait sur 500 grammes de matière afin d'obtenir un poids de cuivre appréciable à la balance.

Il précipitait par l'ammoniaque en excès la dissolution nitrique des cendres, étendue d'eau. Il laissait le précipité se réunir ; il décantait et lavait ensuite le précipité avec une nouvelle eau ammoniacale ; après avoir réuni les deux liqueurs, il y versait quelques gouttes de ferrocyanure de potassium, puis saturait avec précaution au moyen d'un acide faible ; dissous d'abord par l'ammoniaque, le cyanure de cuivre se séparait sous l'influence de l'acide. Après avoir recueilli et lavé ce cyanure, il le calcinait, et traitait le produit de la calcination par l'acide sulfurique faible. Il obtenait ainsi du sulfate de cuivre qu'il traitait par un excès d'ammoniaque, pour séparer les matières étrangères. Par l'évaporation, il réduisait, sous un plus petit volume, la liqueur ammoniacale filtrée, puis l'aiguisait assez fortement par l'acide sulfurique. Une lame de fer bien décapée qu'il faisait plonger dans le liquide avait, au bout de quelque temps, déplacé le cuivre du liquide ; tout le cuivre s'était fixé sur la partie immergée de la lame ; un excès d'acide

(1) *Journal de Pharmacie*, t. XVI, p. 505.

le détachait facilement, et l'on pouvait dès lors laver, sécher et peser.

M. Sarzeau termine son travail en s'assurant de l'exactitude de son procédé. Il trouva qu'il n'était pas rigoureux : 1° parce que le cyanure de cuivre est un peu soluble, et que par conséquent une petite quantité de métal reste dans la liqueur ; 2° parce que le cuivre précipité par le fer retient un peu de ce dernier, et qu'en outre le fer ne précipite pas totalement tout le cuivre renfermé dans la liqueur.

Voici le tableau des quantités de cuivre obtenues de diverses substances par M. Sarzeau :

Noms des substances.	Quantités sur lesquelles a roulé l'opération.	Cendres.	Cuivre obtenu.
Quinquina gris.	500 grammes	13,20	0,0025
Garance desséchée.	498,99	51,00	0,0020
Café Martinique (fin vert).	500	20,32	0,0040
Café Bourbon (jaune doré).	500	17,85	0,0040
Marc de café.	256 { représentant 519 café entier.	11,70	0,0037
Froment.	1500	29,34	0,0070
Farine.	1500	7,87	0,0010
Son.	500	Un accident empêcha la pesée du cuivre, qui paraissait plus considérable que pour la farine.	

Ce chimiste trouva également du cuivre dans le thé, l'écorce de Malambo, l'avoine, l'orge, le seigle, le sarrasin et le riz ; mais comme il avait opéré sur des quantités trop faibles, il ne put pas doser le métal. Il chercha également du cuivre dans un kilogramme de fécule de pommes de terre, mais n'en trouva pas. Il pensa pouvoir conclure de là que la partie amylacée proprement dite est exempte de cuivre, et que le pain fait avec les plus grossières farines est celui qui renferme le plus de cuivre.

M. Sarzeau a basé sur les résultats de ses analyses des considérations très-intéressantes, que je crois utile de rapporter ici.

« Connaissant la quantité de cuivre contenue dans la
» farine, dans le froment, nous pourrons estimer combien,
» dans un temps donné, un homme peut manger de cuivre
» avec son pain, et connaître le poids du cuivre contenu dans
» une masse déterminée de froment.

» Nous supposerons un homme qui mangerait 600 gr. de
» pain par jour, et qui vivrait ainsi pendant 50 ans; le poids
» du pain par lui consommé sera égal à 10,956 kilogr.

» Mais 1,200 kilogr. de pain représentent 1,000 kilogr. de
» farine; les 10,956 kilogr, de pain correspondent ainsi à
» 9,130 kilogr. de farine; or, d'après ce qui précède,
» 1,000 kilogr. de farine tiennent $0^{gr.},666$ de cuivre, et les
» 9,130 kilogr. contiennent $6^{gr.},09$ de cuivre. Cet homme
» mangera donc dans ses 50 ans $6^{gr.},09$ de cuivre qui se
» trouvent dans son pain. Faisons application de ce calcul
» à une réunion considérable d'individus, à la France, par
» exemple.

» La population de la France est de 30 millions. Nous
» supposerons encore que chaque individu mange tous les
» jours, terme moyen, ses 600 gr. de pain, ou autrement
» qu'il mange 500 gr. de farine.

» La quantité de pain journellement consommée sera de
» 18 millions de kilogr. ; 18 millions de kilogr. de pain cor-
» respondent à 15 millions de kilogr, de farine. Or ces
» 15 millions contiennent 10 kilogr. de cuivre que nous
» mangeons tous les jours.

» En multipliant ce dernier poids par 365, nous trouve-
» rons que le poids du cuivre contenu dans le pain néces-
» saire pour alimenter la France pendant une année est de
» 3,650 kilogr.

» Nous venons de supposer que 15 millions de kilogr. de
» farine étaient journellement consommés en France; ad-
» mettons maintenant que le froment donne, terme moyen,
» un quart de son poids de son; nous ne devons pas être

» loin de la vérité. Ceci posé, les 15 millions de farine re-
» présenteront 20 millions de kilogr. de froment.

» L'année étant de 365 jours, le poids du froment néces-
» saire pour alimenter la France, pendant une année, sera
» de 7 milliards 300 millions de kilogr.

» L'expérience nous donne 4 milligr. 666 de cuivre par
» kilogr., ou bien, 4 kilogr. 666 gr. pour 1 million ; d'où
» il résulte que les 7 milliards 300 millions contiennent
» 34,061 kilogr. 800 gr. de cuivre.

» Résultat énorme, qui prouve autant l'abondance du
» cuivre dans le sol que son extrême division. »

En 1832, Pierre Perreti, professeur de chimie et de pharmacie au grand collége de Rome, publia un travail sur la présence du cuivre dans le vin.

En 1833, M. Boutigny (d'Évreux) publia un mémoire sur la présence du cuivre dans le blé et beaucoup d'autres substances (1). Les conclusions qu'il tire de son travail sont : que les aliments ou boissons préparés dans des vases en cuivre contiennent presque toujours des quantités plus ou moins grandes de ce métal ; que le vin, le cidre, le blé renferment quelquefois des atomes de cuivre, qui est puisé dans le sol par la vigne, les pommiers, le blé. Le procédé d'analyse que M. Boutigny a suivi consiste à suspendre, à l'aide d'un cheveu, la moitié d'une aiguille fine au milieu du liquide préalablement acidulé par l'acide sulfurique (six gouttes d'acide à 66 degrés pour 250 gr. de liquide) (2).

L'appareil ainsi disposé est placé sous une cloche et abandonné à lui-même dans un lieu isolé. Aussitôt que l'aiguille

(1) *Journal de Chimie médicale*, t. IX, p. 147.

(2) Je n'ai pas trouvé dans le travail de M. Boutigny la description du procédé à l'aide duquel il prépare les liquides qu'il doit soumettre à l'action de l'aiguille ; il est probable qu'il incinère les produits à examiner, qu'il traite les cendres par les acides en quantité convenable, et qu'il agit sur ces liquides acides.

est plongée dans le liquide, l'action commence sans doute, mais elle n'est point encore sensible; ce n'est qu'après 6, 8, 12 et quelquefois 24 heures, suivant l'état de l'atmosphère et la nature du liquide, que l'aiguille perd son éclat métallique. C'est ordinairement par la tête que ce changement commence; puis il a lieu successivement pour les autres parties, et se termine par la base. En suivant attentivement cette opération, il arrive un moment où la moitié supérieure de l'aiguille est terne, tandis que l'autre moitié brille de son éclat métallique; puis l'on aperçoit des bulles qui recouvrent l'aiguille; elles grossissent, et lorsqu'elles ont atteint un certain volume, elles se détachent et viennent crever à la surface du liquide.

Après 1, 2 et quelquefois 3 jours, le dégagement cesse à la surface de l'aiguille pour continuer par la partie inférieure : phénomène curieux qui n'a lieu que pour les liquides qui contiennent une quantité notable de cuivre, et que l'on peut attribuer à deux causes qui agissent peut-être simultanément : l'électricité et le cuivrage de l'acier.

En 1837, M. Bouchardat annonça la présence du cuivre dans les moules, et termine sa note par ce passage (1) :

« Il résulte de ces faits que les moules peuvent contenir » naturellement une quantité de cuivre assez grande pour » empoisonner. »

M. Bouchardat rapporte la présence de ce cuivre à ce que les moules avaient été recueillies sur le doublage des vaisseaux.

Cette opinion a été réfutée par plusieurs auteurs, et entre autres par M. Orfila.

Dans ces dernières années, MM. Chevallier et Duchesne ont publié dans les *Annales d'hygiène publique* (t. XLV, p. 387) un long et consciencieux travail sur le cuivre ren-

(1) *Annales d'hygiène publique*, t. XVII, p. 358.

fermé dans les moules et les huîtres. Leurs expériences leur ont démontré : 1° que les moules, même attachées à la doublure des vaisseaux, ne contiennent que des quantités excessivement petites de cuivre ; que ce métal se trouve surtout dans les filaments par lesquels ces mollusques s'attachent aux navires, et que ces filaments sont enlevés avant qu'on ne mange les moules ; 2° que les huîtres prises sur la doublure des vaisseaux renferment des quantités beaucoup plus considérables de cuivre.

En janvier 1848, M. Deschamps (d'Avallon) présenta à l'Académie de médecine un travail sur le cuivre physiologique ; en voici les conclusions (1) :

Les terrains de sédiment doivent contenir du cuivre ; le cuivre doit être subordonné à la présence du fer ; la présence du cuivre et du fer dans ces terrains provient sans doute de la décomposition d'un sulfure ferrocuprifère ; les végétaux enlèvent au sol une partie du cuivre qu'il contient ; l'homme et les animaux empruntent le cuivre aux plantes ; le cuivre qui se trouve dans l'homme et les animaux domestiques peut provenir encore des vases en cuivre ou en laiton plus ou moins bien étamés qui servent aux préparations culinaires ; la présence du cuivre dans les végétaux, les animaux et l'homme est un fait acquis à la science ; si la terre d'une localité avait échappé à la dissémination du sulfure ferro-cuprifère, et ne contenait pas de cuivre, cette terre serait bientôt modifiée ; car, dès qu'elle serait mise en culture, elle recevrait des engrais provenant des pays où les végétaux contiennent du cuivre. Il est facile de comprendre comment le cuivre pénètre dans les végétaux et s'y fixe, puisque l'on sait que la terre contient du cuivre à l'état de carbonate ; ce carbonate est soluble dans le carbonate d'ammoniaque ; le carbonate d'ammoniaque est l'agent le plus important de la végétation ;

(1) *Bulletin de l'Académie de médecine*, t. XIII, p. 542.

lorsque le carbonate d'ammoniaque pénètre dans les végétaux, il entraîne du cuivre ; lorsque le carbonate d'ammoniaque cuprifère est sous l'influence des organes des plantes, il se décompose pour céder un de ses éléments, l'azote, pour composer les matières albumineuses, etc. ; le cuivre qui assiste à la naissance de la molécule azotée prend la place d'un corps élémentaire et peut jouer un rôle analogue à celui qu'il joue quand on le met en contact avec certains sels ammoniacaux ; enfin, c'est dans les parties azotées des plantes que l'on doit rechercher le cuivre.

Voici à peu près ce qui a été fait de plus important sur le cuivre physiologique dans les végétaux ; je ne crois pas nécessaire de retracer ici les discussions qui se sont élevées à propos du cuivre dit normal ; je pense, avec M. Chevallier, que si dans beaucoup de cas on rencontre du cuivre dans les organes de l'homme et des animaux, il peut y avoir des exceptions, comme le prouvent aussi les expériences qu'il a citées dans le *Journal de chimie médicale* (juillet 1847). Du reste, il n'est pas étonnant que l'on trouve du cuivre dans le corpsde l'homme ; car chaque jour nous pouvons ingérer une très-faible quantité de cuivre provenant, soit des végétaux qui servent à notre nourriture, soit des vases en cuivre ou en laiton quelquefois mal étamés qui ont servi à la préparation des aliments.

Des travaux que je viens de citer il ressort qu'il faut prendre en considération, dans la recherche du cuivre dans les substances alimentaires, la faible quantité de ce métal que celles-ci peuvent contenir à l'état naturel ; et nous voyons d'après le tableau des expériences de M. Sarzeau que cette proportion ne dépasse pas en moyenne 0,004 ou 0,0045 par 500 grammes.

USAGE DES VASES EN CUIVRE.

Accidents qui peuvent en résulter.

En commençant j'ai déjà dit que malgré les avertissements donnés sur le danger que peuvent présenter les vases en cuivre pour les usages domestiques, on n'a pas encore pu faire adopter l'emploi d'un métal moins dangereux sous le point de vue hygiénique. Cependant il existe déjà un grand nombre d'observations d'accidents plus ou moins graves occasionnés par des aliments que l'on avait laissé refroidir dans des vases en cuivre, ou que l'on avait simplement préparés alors que ces substances étaient grasses ou acides.

Le cuivre métallique n'est pas vénéneux (1); aussi pourrait-on quelquefois éviter des accidents, si l'on prenait toujours le soin de bien nettoyer le vase avant de s'en servir. On ne sait pas assez dans les ménages que le cuivre exposé au contact de l'air humide se recouvre d'une légèr ecouche d'oxyde; le vase peut paraître propre, et cependant être recouvert d'une très-faible couche de cet oxyde qui est vénéneux (2). Vient-on alors à préparer un mets dans un pareil vase, l'oxyde se combine avec la matière organique, et peut causer des accidents plus ou moins graves, qu'on attribue le plus souvent à des causes tout à fait étrangères.

D'après des expériences qui ont été faites (3), il paraîtrait que l'eau salée a la propriété de dissoudre une certaine quantité de cuivre. Et quels sont les aliments auxquels on n'ajoute pas une certaine quantité de sel? Il y en a bien peu.

Cependant aujourd'hui on a remplacé déjà beaucoup d'us-

(1) Orfila. *Traité de Toxicologie*, t. I, p. 764.

(2) On peut s'assurer du fait en essuyant les vases avec un tissu de linge blanc.

(3) Orfila. *Traité de Toxicologie*, t. I, p. 765 et 766.

tensiles en cuivre par des vases en laiton étamé, en fer battu étamé, en fer recouvert d'un émail blanc, en fer recouvert d'un enduit vitreux, dit fer controxydé, en fonte recouverte par voie galvanique d'une couche d'étain et connue sous le nom de fonte argentine. Pour ce qui se rapporte au laiton étamé (1), on sait bien que quoique l'étamage puisse préserver des accidents, il arrive toujours un moment où le frottement et le récurage mettent à nu quelques places de cuivre; on n'y fait aucune attention, et alors on se retrouve dans la condition des vases de cuivre rouge.

Parmi les substances alimentaires qui sont vertes à leur état naturel, il en est que l'on est accoutumé à voir également avec une belle couleur verte lorsqu'elles sont préparées. Une remarque faite depuis longtemps, c'est que le cuivre conserve à ces substances leur couleur, avive même celle-ci ou la leur communique; aussi se sert-on très-généralement d'ustensiles en cuivre pour les préparer. L'expérience a également prouvé que lorsque ces mets sont apprêtés dans des vases d'une autre nature, leur belle coloration disparaît pour faire place à une coloration brunâtre. L'oseille, les épinards, les cornichons, doivent souvent leur couleur verte au mode de préparation qu'on leur fait subir.

M. Boutigny (d'Évreux) (2) a démontré la présence du cuivre dans du cidre, dans des eaux de Vichy (3) et de Seltz factices de plusieurs établissements de Paris; dans l'eau qui a servi à faire cuire, dans un vase en cuivre, de l'oseille, des artichauts, des épinards, de la chicorée, etc.; des vinaigres, de l'eau-de-vie, du vin. Ces résultats n'ont rien d'extraordinaire, car c'est avec le cuivre qu'on extrait le cidre de la barrique; c'est dans le cuivre qu'on fait cuire les

(1) On fait entrer dans de certains laitons du zinc; on forme ainsi un alliage qui n'est pas sans danger.

(2) *Journal de Chimie médicale*, t. IX, p. 151.

(3) Diverses eaux minérales naturelles contiennent du cuivre.

légumes; on se sert également de ce métal dans la construction des machines à eaux minérales; les débitants d'eau-de-vie se servent de robinets en cuivre; enfin les alambics des distillateurs sont faits avec le même métal (1).

J'ai dit que le cuivre se trouve principalement dans les eaux qui servent à faire cuire les légumes, mais une petite quantité se combine avec la matière organique elle-même. Cependant les cuisiniers experts, pour donner une couleur verte magnifique à leurs légumes, les font bouillir très-fort, et ensuite les jettent immédiatement dans de l'eau bien froide. Quand même on se serait servi d'un vase en cuivre, dans cette circonstance le légume est lavé et séparé de l'eau qui a servi à le préparer. Il ne restera donc, si l'eau était cuivrée, que des traces de ce métal qui ne seront pas nuisibles à la santé. Malheureusement tout le monde ne connaît pas ce procédé, qui permet de donner aux substances la couleur recherchée, sans avoir à recourir à l'usage des vases en cuivre.

Dans le commerce on vend des fruits conservés dans le vinaigre, dans l'eau-de-vie, auxquels on cherche à donner une belle coloration verte pour flatter l'œil du consommateur. Presque tous ceux qui préparent ces substances ne se rendent pas compte de ce qu'ils font, et lorsqu'on leur demande s'ils introduisent un sel de cuivre, ils disent hardiment non. Et cependant, comment prépare-t-on les cornichons, les prunes à l'eau-de-vie, etc.? Les uns font rougir une bassine en cuivre bien nettoyée, bien brillante, puis y jettent le vinaigre dans lequel on conserve les cornichons. Mais que se passe-t-il? La bassine chauffée fortement s'oxyde à l'air, et le vinaigre dissout rapidement cet oxyde pour former de l'acétate de cuivre, un des composés les plus vénéneux de ce métal. Il

(1) Le cuivre qu'on trouve dans l'eau de Paris provient des appareils qu'on emploie.

n'est donc pas étonnant que dans presque tous les cornichons du commerce on trouve du cuivre.

Pour les prunes, les orangettes (chinois), même système : on fait bouillir ces fruits dans une bassine en cuivre avec une eau légèrement acidulée avec du vinaigre ou du jus de citron ; même quelquefois, d'après ce qu'un distillateur a dit à M. Réveil, on se sert de bassines qui ne sont pas très-bien nettoyées, qui ne sont pas brillantes, par conséquent recouvertes d'oxyde formé au contact de l'air humide.

M. Trévet (de Caen), dans une note sur les cornichons qui contiennent du cuivre (1), raconte les mêmes faits. Il dit que quelques fabricants font bouillir le vinaigre dans une bassine de cuivre rouge, y jettent les cornichons, puis laissent reposer la liqueur pendant un certain temps dans la bassine : procédé au moyen duquel il se forme infailliblement un sel de cuivre.

Mais tous ces modes de préparation ne sont rien encore à côté de celui que l'on emploie assez fréquemment dans les ménages ; ainsi, non-seulement on introduit de petites quantités de cuivre par les vases qu'on emploie, mais on met au fond du bocal de la monnaie de billon. L'acide acétique dissout du cuivre oxydé, et les cornichons deviennent d'un vert magnifique ; mais ils peuvent être dangereux pour ceux qui en mangent. Malheureusement la police sanitaire ne peut rien faire dans ces cas, car elle est obligée de se restreindre à la surveillance des détaillants et des fabricants en gros.

Les observations d'empoisonnements, ou d'accidents occasionés par les cornichons ou les fruits à l'eau-de-vie, sont assez rares, car jamais on ne mangera une grande quantité de ces substances, et le cuivre qu'elles renferment, dans le mode de préparation ordinaire, est en trop faible quantité

(1) *Journal de Chimie médicale*, t. X, p. 454.

pour donner lieu à des malheurs (1). Mais il n'en est pas de même pour ce qui se rapporte aux légumes verts, et à d'autres substances alimentaires plus ou moins grasses ou acides que l'on aurait laissé séjourner, même peu de temps, dans des vases en cuivre.

Les annales de la médecine et de l'hygiène publique ont enregistré un grand nombre d'accidents déplorables arrivés à la suite de cette négligence ou de ces procédés défectueux. Je me contenterai de citer les deux observations suivantes :

A Montfort-l'Amaury (Seine-et-Oise), le juge de paix a succombé à un empoisonnement déterminé par de l'oseille qui avait séjourné dans un vase en cuivre. Trois autres personnes ont été fort malades (2).

Dans les environs de Reims, les vignerons ont la mauvaise habitude de se servir de petites fontaines en cuivre pour tirer leur vin, et ils laissent ces vases au-dessous du tonneau. Le fils d'un vigneron d'Avenay, partant pour Reims, voulut prendre le coup de l'étrier ; son père alla lui tirer du vin de son meilleur tonneau. Peu de temps après l'ingestion de ce liquide, le jeune homme éprouva d'atroces douleurs dans l'estomac. Heureusement la quantité de vert-de-gris qu'il avala avait été assez considérable pour provoquer immédiatement des vomissements violents. Le malheureux rejeta presque tout le poison, et le lait qu'il but ensuite le débarrassa du reste (3).

D'après les expériences de M. Sarzeau, on ne doit pas s'étonner qu'on puisse trouver du cuivre dans le pain ; car la

(1) Cependant M. Barruel (*Ann. d'hyd. publ.*, t. XIV, p. 133) croit que souvent ils en contiennent assez pour occasionner des accidents, et que c'est à ces sels qu'il faut attribuer les indispositions, les coliques et les vomissements qu'éprouvent, après les repas, les personnes qui font usage de cornichons.

(2) *Journal de Chimie médicale*, t. XVIII, p. 868.

(3) *Journal de Chimie médicale*, t. XVIII, p. 16.

farine qui sert à sa préparation peut en contenir naturellement. Mais des expériences faites par MM. Barruel, Chevallier, Gauthier de Claubry, Kuhlmann, etc., ont appris que la présence de ce métal dans le pain était quelquefois due à l'introduction, dans la farine, d'une certaine quantité de sulfate de cuivre. Cette pratique fut importée de la Belgique en France. Les boulangers belges pensaient améliorer la qualité de leur farine en introduisant une petite quantité de ce sulfate dissous dans l'eau qui devait servir à faire la pâte. En azurant le pain, ils lui donnaient plus de blancheur.

Le cuivre pouvait aussi provenir du chaulage du blé par le sulfate de cuivre.

Remer attribue la présence de ce métal dans le pain à ce que le levain avait séjourné et réagi sur les vases où on le laissait après sa préparation.

M. Thieullen, pendant qu'il habitait Rochefort, fit, comme membre du jury médical, partie d'une commission chargée d'examiner d'où provenait le cuivre qui empoisonnait le pain (1). Après un examen attentif des faits, cette commission fut amenée à conclure : 1° qu'un coussinet en cuivre de la bluterie-lâche, coussinet qui était en mouvement depuis trois mois, se rodait par suite de ce mouvement, de telle sorte qu'il avait perdu 30 grammes de son poids ; 2° qu'autour de ce coussinet il existait une certaine quantité de limaille de cuivre qui tombait continuellement dans la farine ; 3° que l'arbre vertical, communiquant le mouvement aux divers étages, était entouré de limaille de cuivre provenant des coussinets qui étaient placés au haut de la machine, et que cette limaille tombait de là dans la grande trémie où l'on plaçait le blé, et passait avec lui sous les meules et de là dans les farines.

(1) *Journal de Chimie médicale*, t. XIV, p. 371.

On pouvait alors s'expliquer la présence des taches dans le pain, car la limaille de cuivre renfermée dans la farine avait passé par la fermentation à l'état de sel.

Ce n'est pas seulement dans l'usage domestique qu'il faut porter une attention soutenue sur les vases et ustensiles en cuivre, mais bien aussi dans les manipulations pharmaceutiques.

C'est bien au cuivre que les huiles médicinales faites avec des plantes vertes, telles que la jusquiame, la belladone, etc., doivent leur belle coloration verte; car si l'on prépare ces mêmes huiles dans des bassines en étain ou en cuivre étamé, ou dans des capsules en porcelaine, elles ne seront pas vertes, mais d'un brun jaunâtre. Ici la présence d'une petite quantité de cuivre est moins dangereuse, parce que ces médicaments ne servent qu'à l'usage externe. Mais on trouve quelquefois dans le commerce de la droguerie des extraits qui sont très-cuivrés. Ainsi M. Lebesconte, pharmacien à Quimper, chargé d'analyser un extrait de belladone, expédié de Paris, constata qu'il contenait une assez grande quantité de cuivre(1). Il est à ma connaissance qu'il y a peu de temps, dans une pharmacie de Paris qui avait fait prendre un extrait chez un droguiste, on a trouvé que cet extrait contenait du cuivre en si forte proportion que rien qu'en y plongeant quelques secondes un couteau, on le retirait recouvert d'une couche cuivreuse.

Il ne faut pas confondre les extraits qui tiennent du cuivre en solution et les extraits dans lesquels on trouve du cuivre métallique. Ainsi on sait depuis longtemps que ce métal se trouve à l'état métallique dans le suc de réglisse. Il provient des chaudières où on fait la décoction de la racine et l'évaporation de l'extrait. En remuant avec des perches garnies de bouts en fer, les ouvriers détachent de petits copeaux de

(1 *Journal de Chimie médicale*, t. XVI, p. 163.

cuivre qui restent dans les liqueurs, et par conséquent dans l'extrait.

On a vu dans certaines circonstances l'eau de fleurs d'oranger déterminer des accidents dus a l'acétate de cuivre qu'elle tenait en dissolution. Dans le midi de la France, on se sert d'estagnons en cuivre pour la conservation de cette eau; or, au bout de quelque temps, il se développe dans ces vases de l'acide acétique; cet acide réagit sur le cuivre et en dissout une certaine quantité.

En 1809, une dame éprouva des symptômes d'empoisonnement après avoir pris, sur l'ordonnance de son médecin, de l'eau de fleurs d'oranger contre une légère affection spasmodique. L'examen de cette eau y fit reconnaître une assez grande quantité de cuivre. Ce métal n'y avait pas été introduit par malveillance, mais s'y trouvait bien à l'état d'acétate. L'acide acétique qui s'était formé avait agi sur les estagnons en cuivre non étamés ou mal étamés (1).

Cette eau contient aussi quelquefois un sel de plomb. Ce sel peut se former lorsque l'étain qui avait servi à l'étamage n'était pas pur et contenait du plomb, ou bien lorsqu'on avait voulu enlever l'acide à l'eau pour l'empêcher d'agir sur le cuivre en le saturant avec la litharge. On ne faisait dans ce cas que remplacer un poison par un autre.

La présence du cuivre a également été signalée dans de la pâte de guimauve.

En 1850 (2) M. Bussy, directeur de l'École de pharmacie, fut chargé de l'examen d'un échantillon d'une pâte de guimauve qui avait été vendue par un confiseur. Cette pâte avait donné lieu à quelques légers accidents. Les expériences lui firent reconnaître la présence du sulfate de cuivre dans cette préparation. Le confiseur attribua la présence de ce sel à une

(1) *Bulletin de Pharmacie*, t. I, p. 427.

(2) *Journal de Chimie médicale*, t. XXVI, p. 340.

erreur. Mais pourquoi avait-il du sulfate de cuivre, et quel usage en faisait-il? N'était-ce pas pour azurer la pâte et lui donner de l'œil, comme on le fait pour divers produits de couleur blanche?

Ce fait n'est pas unique. En 1835 (1) M. Alary, pharmacien à Valenciennes, instruit qu'une personne avait eu des coliques et des envies de vomir après avoir mangé deux onces de pâte de guimauve provenant d'un confiseur de Douai, se procura de ce médicament, en fit l'analyse, et acquit la certitude qu'il contenait un sel de cuivre. Ce pharmacien crut pouvoir attribuer la présence de ce sel au sucre employé pour préparer la pâte. Il paraîtrait que dans quelques raffineries on fait usage de sulfate de cuivre, soit pour azurer, soit pour faciliter la clarification de certains sucres qui sont livrés au commerce.

J'ai déjà dit que Remer attribuait la présence du cuivre dans le pain au levain, conservé dans des vases de cuivre; il peut se combiner avec ce métal, et communiquer au pain des propriétés nuisibles à l'économie animale.

Dans l'ouvrage de cet auteur (2), on trouve encore le cuivre signalé dans beaucoup de substances alimentaires et d'usages domestiques.

Le fromage peut contenir du cuivre pour avoir séjourné dans des vaisseaux en cuivre ou en laiton.

Le beurre en dissout également une partie et acquiert des propriétés vénéneuses. Ainsi Toussaint Nadier (*Contre-poisons de l'arsenic, du sublimé, du vert-de-gris, du plomb*, t. I, p. 304) rapporte un empoisonnement de neuf personnes qui avaient mangé du beurre contenant du cuivre.

Le lait peut être accidentellement empoisonné parce qu'on l'a conservé dans des vaisseaux de cuivre.

(1) *Journal de Chimie médicale*, t. II, p. 92.
(2) Remer, *Police judiciaire, pharmaco-chimique*, 1816.

La bière se cuit dans des chaudières en cuivre et dissout de ce métal, surtout si on l'y laisse refroidir.

On emploie des alambics, des chapiteaux et des conduits en cuivre dans la fabrication de l'eau-de-vie. Comme le liquide contient ordinairement un peu d'acide avant d'être soumis à la distillation, il passe une quantité de vinaigre avec de l'eau-de-vie. On sait que le vinaigre bouillant ne dissout pas si bien le cuivre que lorsqu'il reste en contact pendant quelque temps avec ce métal. Le cuivre de l'alambic est donc difficilement attaqué, mais les tuyaux réfrigérants se couvrent de vert-de-gris, qui se dissout ensuite dans l'eau-de-vie contenant du vinaigre. Toutes les eaux-de-vie de grains contiendraient du cuivre si l'on n'observait pas la plus grande propreté dans les tuyaux réfrigérants. Remer a examiné beaucoup d'échantillons différents, et presque tous lui ont donné du cuivre.

Le docteur Brumby a examiné seize espèces d'eau-de-vie d'Helmstadt, parmi lesquelles quinze contenaient du cuivre (1).

Remer constate aussi la présence du cuivre dans le vin, le cidre, le vinaigre; ces liquides en dissolvent une certaine quantité lorsqu'ils restent trop longtemps en contact avec les robinets en cuivre dans un tonneau entamé.

Quoique toutes ces falsifications soient dues au hasard ou à la négligence, il serait nécessaire que l'on cherchât à prévenir les accidents qui pourraient en résulter, en se montrant fort sévère pour l'emploi de vases et robinets de cuivre ou de laiton.

Il me reste encore à dire quelques mots sur la coloration de certains bonbons, des jouets d'enfants qui doivent à des sels de cuivre leur couleur verte, et par conséquent peuvent occasionner des malheurs.

(1) Brumby. *De adulterationibus spiritûs frumenti sanitati infestis diss.* Helmstadt, 1816.

Les confiseurs se servent quelquefois de vert-de-gris, ou de vert de Schéele (arsénite de cuivre), pour colorer leurs bonbons en vert ; aussi a-t-on constaté plus d'un cas d'empoisonnement par les sucreries coloriées. C'est donc à juste titre que l'emploi de couleurs minérales et vénéneuses est expressément défendu ; on remplace ces couleurs par d'autres, formées par le mélange du bleu avec diverses couleurs jaunes.

Je reviendrai tout à l'heure sur cette question.

Les jouets d'enfants doivent aussi être surveillés par la police, car souvent on les recouvre d'un enduit vert qui doit sa couleur aux sels de cuivre dont j'ai parlé. Les enfants sont toujours portés à mettre en bouche tout ce qu'ils ont dans leurs mains ; aussi est-il déjà souvent arrivé des accidents déplorables.

M. Moride (de Nantes), dernièrement encore, a eu l'occasion de constater la présence de l'arsénite de cuivre dans la couleur dont était recouvert un jouet. L'enfant avait éprouvé des crampes d'estomac après avoir gardé cet objet dans sa bouche.

La colle à bouche, les pains à cacheter sont quelquefois colorés au moyen de couleurs vertes minérales. Leur emploi doit partout être supprimé ; car on ne peut jamais être trop sévère lorsqu'il s'agit de l'hygiène publique.

Je donnerai ici un extrait de l'ordonnance de police, du 28 février 1853, rendue dans le sens de ce travail.

« Nous, préfet de police,

» Considérant que de graves accidents sont résultés, soit
» de l'emploi de substances vénéneuses pour colorier les li-
» queurs, bonbons, dragées et pastillages, soit de la mau-
» vaise qualité ou de l'altération des substances alimentaires,
» soit enfin du mauvais état ou de la nature même des vases
dans lesquels les marchands de comestibles, les restau-

» rateurs, les fruitiers, les épiciers, etc., préparent ou con-
» servent les substances qu'ils livrent à la consommation;

» Que des accidents ont été également causés par des
» papiers coloriés avec des substances toxiques, et dans les-
» quels on enveloppe des aliments pour les livrer au pu-
» blic, etc., etc.;

» Ordonnons ce qui suit :

TITRE I.

« § 1. Il est expressément défendu de se servir d'aucune
» substance minérale, le bleu de Prusse, l'outremer, la craie
» et les ocres exceptés, pour colorier les liqueurs, bonbons,
» dragées, pastilles, et toutes espèces de sucreries et pâtis-
» series.

» § 2. Il est défendu d'envelopper ou de couler des sucre-
» ries dans des papiers blancs lissés ou coloriés avec des sub-
» stances minérales.

» Il est défendu de placer des bonbons dans des boîtes
» garnies, à l'intérieur, de papiers coloriés avec des sub-
» stances prohibées, et de les recouvrir avec des découpures
» de ces papiers.

» § 3. Il est défendu de se servir de fils métalliques comme
» supports de fleurs, de fruits et autres objets en sucre et en
» pastillage.

» § 5. Il est interdit d'introduire dans l'intérieur des bon-
» bons et pastillages, des objets de métal ou d'alliage mé-
» tallique, capables, par leur altération, de former des
» composés nuisibles à la santé.

» Il ne pourra être employé que des feuilles d'or et d'ar-
» gent fins pour la décoration des bonbons et pastillages.

» Il en sera de même pour les liqueurs dans lesquelles on
» introduit des feuilles métalliques.

Titre III.

» § 13. Les ustensiles et vases de cuivre ou d'alliage de ce » métal dont se servent les marchands de vins, traiteurs, au» bergistes, restaurateurs, pâtissiers, confiseurs, bouchers, » fruitiers, épiciers, etc., devront être étamés à *l'étain fin* et » entretenus constamment en bon état d'étamage.

» § 15. Il est défendu de renfermer de l'eau de fleurs » d'oranger, ou toutes autres eaux distillées, dans des vases » de cuivre, tels que les estagnons de ce métal, à moins que » ces vases ou ces estagnons ne soient étamés à l'intérieur à » l'étain fin.

» § 18. Il est défendu aux marchands de vins et de li» queurs d'avoir des comptoirs revêtus de lames de plomb; » aux débitants de sel de se servir de balances de cuivre; » aux nourrisseurs de vaches, crémiers et laitiers, de dépo» ser le lait dans des vases de plomb, de zinc, de fer galva» nisé, de cuivre et de ses alliages; aux fabricants d'eaux » gazeuses, de bières ou de cidre, et aux marchands de vins, » de faire passer par des tuyaux ou appareils de cuivre, de » plomb ou d'autres métaux pouvant être nuisibles, les eaux » gazeuses, la bière, le cidre ou le vin. Toutefois les vases et » ustensiles de cuivre dont il est question au présent article, » pourront être employés s'ils sont étamés.

» § 19. Il est défendu aux raffineurs de sel de se servir de » vases et instruments de cuivre, de plomb, de zinc et de tous » autres métaux pouvant être nuisibles.

» § 20. Il est défendu aux vinaigriers, épiciers, mar» chands de vins, traiteurs et autres, de préparer, de dépo» ser, de transporter, de mesurer ou de conserver dans des » vases de cuivre et de ses alliages non étamés, etc., aucun » liquide ou substances alimentaires susceptibles d'être alté» rés par l'action de ces métaux.

» § 21. La prohibition portée en l'article ci-dessus est ap-

» plicable aux robinets fixés aux barils dans lesquels les vinai-
» griers, épiciers et autres marchands renferment le vinai-
» gre (1).

» § 25. Les ustensiles et vases de cuivre ou d'alliage de ce
» métal, dont l'usage serait dangereux, par le mauvais état de
» l'étamage, seront étamés aux frais des propriétaires, lors
» même qu'ils déclareraient ne pas s'en servir. »

Cette ordonnance est suivie d'une instruction du conseil d'hygiène publique et de salubrité du département de la Seine, sur les substances colorantes que les confiseurs ou distillateurs peuvent employer pour les bonbons, pastillages, dragées ou liqueurs, et sur les substances colorantes dont il est défendu de faire usage.

Les substances qu'on peut employer sont, pour les couleurs bleues: l'*indigo*, le *bleu de Prusse ou de Berlin*, l'*outremer pur*.

Ces couleurs se mêlent facilement avec toutes les autres, et peuvent donner toutes les teintes composées dont le bleu est l'un des éléments.

Pour les couleurs rouges : la *cochenille*, le *carmin*, la *laque carminée*, la *laque du Brésil*, l'*orseille*.

Pour les couleurs jaunes : le *safran*, la *graine d'Avignon*, la *graine de Perse*, le *quercitron*, le *curcuma*, le *fustet*, les *laques alumineuses* de ces substances.

Les jaunes que l'on obtient avec plusieurs de ces matières désignées et surtout avec les graines d'Avignon et de Perse, sont plus brillants et moins mats que ceux que donne le jaune de chrôme, dont l'usage est dangereux et prohibé.

Couleurs composées. — *Vert.* On peut produire cette couleur avec le mélange du bleu et diverses couleurs jaunes;

(1) Il serait à désirer que cette mesure s'étende à tous les liquides alimentaires.

mais l'un des plus beaux est celui que l'on obtient avec le bleu de Prusse ou de Berlin et la graine de Perse; *il ne le cède en rien, par le brillant, au vert de Schweinfurt, qui est un violent poison.*

Violet. Le bois de l'Inde, le bleu de Prusse ou de Berlin.

Par des mélanges convenables on obtient toutes les teintes désirables.

Pensée. Le carmin, le bleu de Prusse ou de Berlin.

Ce mélange donne des teintes très-brillantes.

Toutes les autres couleurs composées peuvent être préparées par les mélanges des diverses matières colorantes qui viennent d'être indiquées, et que le confiseur ou le distillateur sauront approprier à leurs besoins.

Les substances qu'il est défendu d'employer sont : les substances minérales en général, et notamment :

Les *oxydes de cuivre*, les *cendres bleues ;*

Les *oxydes de plomb*, le *massicot*, le *minium ;*

Le *sulfure de mercure* ou *vermillon ;*

Le *jaune de chrôme* ou *chromate de plomb ;*

Le *vert de Schweinfurt*, le *vert de Schéele* et *le vert métis ;*

Le *blanc de plomb*, connu sous le nom de *céruse* ou de *blanc d'argent.*

Les confiseurs et liquoristes ne doivent employer, pour mettre dans leurs liqueurs et décorer les bonbons, que des feuilles d'or et d'argent fins. On bat actuellement du chrysocale presque au même degré de ténuité que l'or ; cette substance, contenant du cuivre et du zinc, doit être prohibée.

CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES SELS DE CUIVRE.

Avant de donner le détail des expériences que j'ai faites, je crois devoir faire connaître quels sont les caractères généraux des composés cuivreux, et indiquer quels sont les réactifs qui font distinguer ces sels. Quelques-uns de ces réactifs sont d'une grande sensibilité, d'autres le sont moins ; je parlerai des premiers d'une manière spéciale.

Les sels de protoxyde de cuivre sont peu stables ; ils se transforment rapidement en sels de deutoxyde, en absorbant de l'oxygène ou en abandonnant du cuivre métallique.

Voici les caractères de ces sels ; ils donnent :

Avec la *potasse*, un précipité jaune brun d'hydrate de protoxyde de cuivre, insoluble dans un excès de réactif ;

Avec l'*ammoniaque*, un précipité soluble dans un excès de réactif. La liqueur reste incolore, si la réaction est faite à l'abri de l'air, mais elle bleuit par le contact de l'air ;

Avec le *carbonate de potasse ou de soude*, un précipité jaune de carbonate de protoxyde de cuivre ;

Avec le *ferrocyanure de potassium*, un précipité blanc qui prend rapidement la couleur marron au contact de l'air ;

Avec le *sulfhydrate d'ammoniaque*, un précipité noir ;

Avec l'*hydrogène sulfuré*, un précipité brun.

Les sels de bioxyde de cuivre forment :

Avec la *potasse* ou la *soude*, un précipité bleu clair d'hydrate de bioxyde de cuivre, insoluble dans un excès de réactif, devenant noir par l'ébullition en se déshydratant ;

Avec l'*ammoniaque*, un précipité bleu verdâtre, qui se redissout dans un excès d'ammoniaque et donne une liqueur d'un bleu céleste plus ou moins intense selon la quantité de sel renfermé dans la dissolution ;

Avec le *carbonate de potasse ou de soude*, un précipité bleu clair de carbonate de cuivre ;

Avec le *carbonate d'ammoniaque*, un précipité bleu verdâtre soluble dans un excès de réactif;

Avec l'*acide tannique*, un précipité gris;

Avec l'*acide oxalique*, un précipité verdâtre;

Avec l'*acide sulfhydrique*, un précipité noir; dans des liqueurs très-étendues, il n'y a qu'une coloration brunâtre plus ou moins foncée;

Avec les *sulfures solubles*, un précipité noir, insoluble dans un excès de réactif et dans l'ammoniaque;

Avec le *ferrocyanure de potassium* un précipité rouge marron; dans les liqueurs étendues, la coloration est d'un rose plus ou moins prononcé;

Avec le *ferricyanure de potassium*, un précipité vert jaunâtre sale;

Avec l'*iodure de potassium*, un précipité blanc, qui se colore immédiatement en passant à l'état de protoiodure et en mettant de l'iode en liberté;

Avec le *chlorure* et le *bromure de potassium*, et en présence de l'*acide sulfureux*, un précipité blanc de protochlorure ou de protobrômure de cuivre;

Avec le *phosphate de soude*, un précipité bleu clair;

Avec le *chromate de potasse*, un précipité rouge brun;

Avec le *fer*, un précipité de cuivre métallique avec la couleur rouge qui lui est propre;

Avec le *zinc*, un précipité de cuivre métallique noir.

Avec le *sucre* en dissolution et au moyen de l'ébullition, il y a réduction, et quelquefois formation de protoxyde qui se précipite avec sa couleur jaune ou rosée.

L'*acide sulfureux* les réduit à l'état de protosels.

Devant le chalumeau les sels de cuivre donnent, avec le borax ou le phosphate double de soude et d'ammoniaque, une perle verte qui devient bleue par le refroidissement; avec le protochlorure d'étain, les sels de cuivre donnent une perle pourpre qui passe au rouge violacé en refroidissant. Cette

réaction est d'une très-grande sensibilité lorsqu'elle est faite par une personne habituée au maniement du chalumeau.

Les sels de cuivre communiquent à la flamme de l'alcool, une couleur verte. La flamme du chalumeau est aussi colorée en vert. Cette coloration permet d'apprécier des quantités impondérables de cuivre qui se déposent sur du fer, et que l'on ne distingue pas à l'œil. Il suffit pour cela de plonger la lame ou le fil de fer dans une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque, puis de l'exposer à la flamme de l'alcool.

Parmi tous ces réactifs, les seuls sensibles lorsqu'il s'agit de déceler de minimes quantités de cuivre sont : le chalumeau, le fer, l'hydrogène sulfuré, le cyanure jaune de fer et de potassium et l'ammoniaque.

Des expériences que j'ai faites dans le but de déterminer la limite de la sensibilité des principaux réactifs que je viens de mentionner, m'ont donné les résultats suivants :

L'*ammoniaque* donne une coloration sensible jusqu'à. . .		0,0001
Le *ferrocyanure de potassium*,	—	0,00005
L'*hydrogène sulfuré*,	—	0,00002

Une *aiguille* suspendue dans de l'eau légèrement acidulée et contenant 0,000002 de cuivre, m'a donné, au bout de quelques jours, une coloration rouge encore sensible sur la partie immergée.

Ces réactifs ont certainement leur mérite, mais ils perdent de leur sensibilité lorsque le cuivre se trouve engagé dans des matières organiques. Pour se servir de ces précieux agents, il faut donc préalablement dégager le cuivre de sa combinaison et le placer dans des conditions appropriées, ce qui nécessite des incinérations et des lavages toujours longs que j'ai cherché à éviter en recourant à un procédé qui serait aussi simple que pratique, s'il permettait d'extraire tout le cuivre en présence : je veux parler de la pile. Le chapitre suivant est consacré à cette question.

DE LA PILE COMME RÉACTIF.

On sait depuis longtemps que la pile peut servir à décomposer les sels en acide et en base et certaines de ces dernières en leurs éléments. Me fondant sur cette propriété de la pile, j'ai essayé de précipiter le cuivre des liquides qui le contenaient. Pour mes expériences je me suis servi d'un élément Bunsen; je suspendais aux fils conducteurs des lames de platine qui servaient d'électrodes.

Dans une première expérience, je soumis à l'action de la pile une dissolution aqueuse d'un sel de cuivre dont la quantité de cuivre m'était connue. Après vingt-quatre heures de contact je retirai les lames, et après les avoir lavées à l'eau distillée, je les fis sécher d'abord entre quelques feuillets de papier joseph, puis sur du carbonate de potasse sous le récipient de la machine pneumatique. La lame qui faisait fonction d'électrode négatif était recouverte, jusqu'à l'endroit où elle plongeait dans le liquide, d'une couche de cuivre avec sa couleur rouge; mais l'augmentation en poids n'était que de 0,013, tandis que la liqueur renfermait 0,02 de cuivre métallique.

Je mis une nouvelle lame au pôle négatif, et laissai l'expérience jusqu'au lendemain. Il y eut un nouveau dépôt de cuivre. Cette fois je pesai les deux lames après les avoir fait sécher, et j'obtins mon poids de 0,02 à moins d'un milligramme. Le cyanure jaune ne donnait plus de coloration avec le liquide, et l'action de l'hydrogène sulfuré était à peine sensible.

Pour que l'expérience réussisse bien, il faut que le liquide ne soit pas trop bon conducteur, et par conséquent pas trop acide, sinon l'action serait trop vive, et le cuivre ne se déposerait plus sur la lame avec sa couleur rouge; mais en poudre fine de couleur noirâtre. Dans ce cas, la décomposition de l'eau est très-rapide, il se dégage une grande quantité d'hydrogène sur l'électrode négatif; ce gaz fouette pour ainsi

dire le cuivre qui arrive en même temps et l'empêche alors de se fixer sur le platine. Aussi cette poudre noirâtre n'adhère pas au platine, et est facilement enlevée par le lavage ou par la compression entre le papier joseph.

Il y a un fait qui mérite d'être signalé et qui pourrait induire en erreur dans le dosage, si l'on ne pesait avant l'expérience que la lame du pôle négatif : c'est qu'il y a transport de matière d'un pôle à l'autre ; et il n'est pas rare de voir sur la lame négative de petits points noirs, surtout fixés sur les bords, qui ne sont autres que des particules de platine qui se sont transportées de l'électrode positif à l'électrode négatif.

J'ai voulu voir, si en traitant par l'acide chlorhydrique un peu étendu des cornichons écrasés, on pourrait leur enlever le cuivre et le retrouver dans le liquide. A cet effet, je fis bouillir pendant une dizaine de minutes une certaine quantité de cornichons du commerce, écrasés autant que possible, avec de l'acide chlorhydrique étendu de son poids d'eau. Je passai le liquide à travers un linge et le soumis à l'action de la pile. Le liquide était naturellement très-acide, fort bon conducteur; la décomposition en fut donc assez énergique. Au bout de douze heures environ, mon liquide avait laissé déposer un précipité floconneux gris noirâtre, et l'électrode négatif ne donnait pas de traces de cuivre, mais était recouvert, surtout vers les bords, d'une poudre noirâtre. Je recueillis le dépôt du verre, je le traitai par l'eau régale, et j'obtins un liquide jaune rougeâtre, qui, concentré, présenta tous les caractères du bichlorure de platine. Je traitai de la même manière la poudre déposée sur la lame de platine, et j'arrivai au même résultat. Je n'ai trouvé de cuivre dans aucun cas, ce qui prouve que le cuivre contenu dans des substances organiques ne saurait être extrait par l'acide chlorhydrique.

Dans cette expérience, l'acide chlorhydrique a été décomposé, le chlore libre a dissous du platine, le chlorure de pla-

tine, sous l'action de la pile, a de nouveau été décomposé, et le métal est venu se déposer au pôle négatif.

Quoique ce résultat ne prouvât pas qu'il y ait transport d'un pôle à l'autre, il éveilla mon attention, et me suggéra l'expérience suivante, qui met le fait du transport hors de doute.

Au pôle négatif je mis une lame de platine, mais au pôle positif je suspendis à un fil de platine une lame de cuivre parfaitement décapée, et plongeant entièrement dans l'eau distillée, pour la mettre à l'abri de l'oxydation de l'air. Je laissai agir la pile pendant vingt-quatre heures. Je trouvai sur les bords de l'électrode négatif une coloration rougeâtre. Je retirai la lame, la lavai à l'eau distillée d'abord, puis avec un tube de verre humecté d'acide azotique, je passai sur la couche rougeâtre, qui disparut immédiatement; je lavai le tube et la lame à l'eau distillée, et je soumis ce liquide aux réactifs. Le cyanure jaune me donna une coloration rose, et l'hydrogène sulfuré une coloration brune. Ainsi ce dépôt légèrement rougeâtre était bien du cuivre qui avait été transporté du pôle positif au pôle négatif. Il est vrai que dans le fond de l'éprouvette où plongeaient les électrodes se trouvait un précipité floconneux rougeâtre. Je décantai l'eau surnageante, je traitai le précipité par quelques gouttes d'acide azotique qui le firent disparaître aussitôt, et le liquide se trouva incolore. Avec l'ammoniaque j'eus une coloration bleue assez sensible, avec le cyanure jaune une coloration marron, et avec l'hydrogène sulfuré une coloration brune. Il est probable que ce précipité était un protoxyde de cuivre formé par l'oxygène qui se dégageait au pôle positif; et comme le liquide était peu conducteur, cet oxyde n'a été décomposé qu'en partie pour déposer le cuivre sur la lame de platine et renvoyer l'oxygène au pôle positif.

Ainsi pour le dosage du cuivre à l'aide de la pile, il faudra avoir soin de peser ensemble les deux électrodes de platine

avant et après l'expérience. L'augmentation de poids donnerait le poids du cuivre. Si l'on ne pesait que la lame fixée au pôle négatif, on pourrait trouver un poids trop grand par suite du transport dont je viens de parler.

Ces essais préliminaires étant faits, j'attaquai directement la question du cuivre engagé dans les combinaisons organiques. Je soumis à l'action de la pile, du vin, du vinaigre, de l'alcool, du lait, un liquide amylacé, auxquels j'avais ajouté une petite quantité d'une dissolution titrée de sulfate de cuivre. Les résultats, fort différents quant au poids, ont été d'accord sur un point fondamental, savoir, que jamais je n'ai pu isoler tout le cuivre que ces liquides contenaient.

La pile ne peut donc pas servir à doser le cuivre dans les liquides et substances alimentaires. Elle ne doit pas être rejetée pour cela, car elle constitue néanmoins un réactif encore très-sensible. Ainsi j'ai soumis à son action un liquide qui ne contenait qu'un milligramme de cuivre, la lame de platine se recouvrit d'une couche rougeâtre très-visible, qui, traitée par une goutte d'acide azotique, puis lavée à l'eau distillée, fournissait un liquide donnant une coloration rose avec le ferrocyanure, et une coloration brune avec l'hydrogène sulfuré.

Là où les réactifs ordinaires sont sans action sur certains liquides qui ne renferment que de petites quantités de cuivre, la pile donne encore des indications. Ainsi du vin, du cidre, de la bière, du vinaigre cuivrés, ne donnaient rien par les réactifs ordinaires, et soumis à la pile, donnaient une lame de platine légèrement irisée. Lorsque la couche est trop mince et que l'on n'aperçoit pas assez distinctement la teinte cuivreuse, il suffit d'exposer cette lame dans l'atmosphère d'un flacon contenant une dissolution saturée d'hydrogène sulfuré. Là où le cuivre s'est déposé, la lame de platine prend une couleur jaune un peu terne.

Les substances dans lesquelles j'ai recherché le cuivre ont

été soumises, sans exception, à l'action de la pile, et presque toutes m'ont donné de bons résultats qualitatifs.

Je mettais 100 grammes de liquide dans une éprouvette, j'acidulais avec quatre ou cinq gouttes d'acide sulfurique, puis, après y avoir plongé les deux électrodes, je laissais aller l'expérience jusqu'au lendemain, sans m'en occuper davantage.

Quant aux substances solides, telles que les cornichons, voici comment je m'y suis pris. Je prenais cinq ou six cornichons de taille moyenne, je les écrasais autant que leur chair ferme me le permettait, je suspendais ces fragments dans l'eau acidulée de quelques gouttes d'acide sulfurique; je plaçais dans cette espèce de pulpe les électrodes l'un vis-à-vis de l'autre, et j'abandonnais l'expérience jusqu'au lendemain. J'ai également obtenu des lames recouvertes d'une légère couche cuivreuse.

J'ai opéré de la même manière en pulpant des prunes à l'eau-de-vie et suspendant la pulpe dans l'eau; de même encore pour l'oseille, que j'étendais d'eau acidulée pour diminuer la résistance de la matière. Partout j'ai obtenu du cuivre, hormis dans quelques cas où la quantité en était extrêmement faible.

Aujourd'hui la pile est encore fort peu employée dans les laboratoires; mais à en juger par sa popularité croissante, on peut prévoir que sous peu d'années elle deviendra indispensable au chimiste, et que tout pharmacien aura un élément dans son laboratoire. Cependant jusque-là mes expériences ne seraient que des expériences de curiosité et n'auraient aucune utilité présente, si je m'étais borné à ces résultats; mais désirant leur donner autant que possible une direction pratique, j'ai cherché à les simplifier, et je suis arrivé à un instrument très-maniable et qui peut fonctionner immédiatement, même entre les mains les moins habiles.

Cet instrument est un couple voltaïque formé de fer et de

platine, dans lequel le fer, positif par rapport au platine, constitue le métal soluble. On prévoit ce qui se passera lorsque ce couple sera mis en présence d'un liquide cuprifère : le fer du couple se substituera au cuivre, et ce métal, qui est également positif à l'égard du platine, se déposera sur ce dernier, et le recouvrira d'un couche cuivrée qui se détache bien plus nettement sur le platine que sur le fer.

Voici comment ce couple est formé : On prend une aiguille en acier dans le trou de laquelle on introduit un fil de platine; on enroule ce fil plusieurs fois autour de l'aiguille, tant pour le consolider que pour augmenter le contact; on recourbe le fil de platine paralèllement à l'aiguille. Pour se servir de cet instrument on le place dans la substance suspecte; il suffit d'assez peu de temps pour obtenir des indications certaines.

Je me suis servi de petits éléments pareils pour opérer sur toutes les matières dont j'avais déjà examiné des échantillons; les résultats ont été concluants et en harmonie avec ceux que les réactifs les plus sensibles m'avaient fournis. Le fil de platine était recouvert de cuivre toutes les fois que le liquide en contenait; ainsi déposé sur le platine, le cuivre était parfaitement visible même là où le procédé ordinaire par l'aiguille en acier ne donnait plus que des indications douteuses. Mais quoique dans ce couple voltaïque le fer soit associé à un métal plus négatif que lui et que le cuivre, on pourrait s'attendre à voir souvent l'aiguille en acier recouverte d'une portion du cuivre en présence ; cette prévision, fondée sur l'action que le fer exerce sur les dissolutions cuivriques, se réalise en effet, mais elle n'a rien d'inquiétant ; au contraire, elle fournit une certitude de plus; et d'ailleurs rien n'est plus aisé que d'accumuler tout le cuivre sur le platine. Ce que nous avons dit plus haut sur le transport qui s'opère du pôle positif au pôle négatif, nous fait voir en effet qu'il suffit de prolonger le contact de l'élément fer-platine avec le liquide suspect pour re-

cueillir sur le fil de platine le cuivre qui s'était d'abord déposé sur le fer.

Au reste, rien n'empêcherait de construire de petits éléments pareils avec des métaux positifs autres que le fer, et qui n'agissent pas comme lui par déplacement; des fils de nickel ou de cobalt, de plomb ou d'argent, pourraient être associés au platine en substitution du fil de fer ou d'acier, et donneraient ainsi lieu à de petits couples dans lesquels l'action secondaire que nous avons signalée serait écartée.

A côté d'une plus grande sensibilité, ce système de pile offre sur l'aiguille simple encore un autre avantage qui n'est pas sans importance; j'ai été dans le cas de remarquer que le cuivre ne se déposait pas toujours nettement sur l'aiguille simple. Ainsi j'ai enfoncé des aiguilles dans des cornichons; souvent en les retirant la couche cuivreuse n'adhérait pas, restait dans cette espèce de gaîne, et l'aiguille ne présentait qu'une coloration noire; dans les liquides trop acides le même phénomène a lieu. Avec l'élément fer-platine, j'ai toujours obtenu du cuivre adhérant sur le platine, et si la coloration n'était pas très-sensible, il suffisait, comme pour les électrodes, d'exposer le fil de platine au gaz hydrogène sulfuré pour que la démarcation jaune apparût aussitôt.

Ainsi, en admettant même que ce petit élément ne fût pas plus sensible que le fer seul, on voit qu'il donne dans tous les cas des résultats plus nets, quand les substances sur lesquelles on opère ne contiennent que de très-faibles quantités de cuivre.

Pour compléter autant que possible les recherches que j'ai faites avec les différents réactifs dont je viens de parler, j'ai fait l'analyse de chacune des substances sur lesquelles j'ai opéré.

SUBSTANCES ALIMENTAIRES SOUMISES A L'ANALYSE.

Le procédé d'analyse que j'ai suivi pour le dosage du cuivre, lorsque la proportion était assez forte, est l'incinération. Je traitais les cendres par l'acide azotique pur, j'évaporais à siccité, puis reprenais par l'eau. Je soumettais aux réactifs une très-petite quantité du liquide; s'il y avait du cuivre, j'ajoutais de l'ammoniaque en excès, je filtrais et précipitais par l'acide sulfhydrique. Je laissais déposer ce précipité pendant vingt-quatre ou quarante-huit heures, puis je recueillais sur un filtre, et je le lavais avec une dissolution sulfhydrique.

Dans les premiers essais que j'ai faits sur plusieurs échantillons de cornichons, je ne trouvais pas de cuivre, ce qui ne pouvait provenir que d'une mauvaise incinération. En effet, les cornichons sont salés avant d'être confits au vinaigre, et dans l'incinération ce sel forme une masse pâteuse qui rend l'incinération excessivement longue et difficile. Aussi n'est-il pas étonnant que je n'aie pas pu déceler du cuivre, puisqu'il restait du charbon; et nous savons que le charbon, d'après les expériences de M. Chevallier, retient certains sels métalliques et entre autres les sels de cuivre. J'ai recommencé mon expérience sur d'autres échantillons, mais j'ai eu soin de laver le charbon pulvérisé, plusieurs fois avec de l'eau distillée; j'enlevais ainsi la plus grande partie du chlorure de sodium, et l'incinération se faisait très-facilement. Les eaux de lavage étaient soumises aux réactifs pour m'assurer que je n'enlevais pas de cuivre.

Fruits confits au vinaigre.

J'ai opéré sur quatre échantillons de cornichons pris dans différents quartiers de Paris.

Premier échantillon. — 500 grammes de cornichons ont été incinérés et traités par l'acide azotique, puis repris par l'eau ; le liquide a donné une coloration marron par le ferrocyanure de potassium, et une coloration brune par l'hydrogène sulfuré. Le reste du liquide a été évaporé un peu avec le résidu, puis traité par l'ammoniaque ; le liquide filtré a été précipité par l'hydrogène sulfuré. Le précipité, recueilli au bout de vingt-quatre heures sur un filtre, lavé à l'hydrogène sulfuré, séché et pesé, a donné 0gr.,028 de sulfure de cuivre, correspondant à 0,018 de cuivre métallique, ou 0,036 pour 1000 de cornichons.

L'élément fer-platine, enfoncé dans un cornichon, a donné du cuivre sur le platine.

Le vinaigre qui baignait les cornichons ne donnait rien par l'hydrogène sulfuré et le cyanure jaune. Le couple fer-platine a accusé du cuivre.

500 gr. de ce vinaigre incinérés et traités de la même manière ont donné 0,058 de sulfure de cuivre, correspondant à 0,038 de cuivre métallique.

Pour ne pas répéter la même chose des quatre échantillons, je me bornerai à transcrire le poids des précipités de sulfure de cuivre obtenus, ainsi que la quantité de cuivre métallique qui y correspond :

2e échantillon :						
Cornichons,	500 gr.	ont donné	0,024	de sulf. et corr. à	0,016	de Cu. mét.
Vinaigre,	500	—	0,053	—	0,035	—
3e échantillon :						
Cornichons,	500	—	0,040	—	0,026	—
Vinaigre,	500	—	0,097	—	0,064	—
4e échantillon :						
Cornichons,	500	—	0,045	—	0,026	—

Les quatre échantillons ont déposé du cuivre sur l'élément fer-platine.

On peut voir que la quantité de cuivre que j'ai trouvée n'est pas grande, et que tous ces échantillons ont dû être préparés par les procédés que j'ai indiqués précédemment. Il est probable que si l'on avait ajouté du sulfate de cuivre au vinaigre, la proportion de sulfure aurait été bien plus considérable. Je ne puis avoir de doute que pour le dernier échantillon qui renferme plus de cuivre que les autres, et par la raison qu'il a été impossible à la personne qui me les a procurés d'obtenir du vinaigre qui baignait les cornichons.

Le cuivre de ces cornichons n'est pas physiologique non plus, car j'ai incinéré un kilogramme de cornichons frais achetés à la halle et je n'ai trouvé aucune trace de ce métal.

Fruits confits à l'eau-de-vie.

Ici j'ai trouvé l'inverse que pour les cornichons. La liqueur renfermait très-peu de cuivre et les fruits une quantité assez notable.

15 prunes ont donné :

1er échantillon,	0,032 de sulfure	correspondant à	0,021	de cuivre.
2e	—	0,010	—	0,006	—
3e	—	0,036	—	0,024	—

200 grammes de liqueur ont donné :

1er échantillon,	0,013 de sulfure	correspondant à	0,008	de cuivre.
2e	—	0,006	—	0,004	—
3e	—	0,015	—	0,010	—

6 chinois ou orangettes ont donné :

1er échantillon,	0,022 de sulfure correspondant à		0,015 de cuivre.
2e	—	0,018	—	0,012	—

Les liqueurs ne m'ont donné que des colorations sans précipité.

On voit que ces fruits renferment une notable quantité de cuivre, car une prune en moyenne contient 0,0015 de cuivre, et un chinois 0,0025.

Ce résultat n'est pas encore comparable avec celui que M. Moride (de Nantes) vient d'obtenir dans l'analyse qu'il a faite de prunes à l'eau-de-vie très-vertes. Ain i ce chimiste a pu se convaincre que chacune de ces prunes, du poids moyen de 27 à 29 gr. contenait 0,65 centigr. de sulfate de cuivre, ou l'équivalent, par mille prunes, de cinq gros sous qu'on aurait fait dissoudre. Chaque litre de sirop alcoolisé contenait l'équivalent de deux pièces de dix centimes qu'on y aurait ajoutées en solution dans l'acide sulfurique.

Ici on avait évidemment ajouté du sulfate de cuivre pour donner à ces fruits une très-belle couleur verte.

Légumes verts.

Oseille, 250 grammes :

1°	0 019 de sulfure de cuivre correspondant à		0,012 de Cu.	
2°	0,014	—	0,010	—
3°	0,014	—	0,010	—

Épinards, 250 grammes.

J'ai analysé trois échantillons qui ne m'ont donné que des traces de cuivre. La liqueur prenait une coloration légèrement brunâtre par l'hydrogène sulfuré, mais le précipité ne valait pas la peine d'être recueilli.

Au mois de juillet dernier M. Chevallier publia dans le *Journal de chimie médicale* une note qui disait qu'en Angleterre on avait trouvé du cuivre dans plusieurs échantillons de gelées de fruits. Voulant vérifier ce fait, ou voir s'il se produisait aussi dans nos confiseries, j'ai analysé plusieurs échantillons de gelées de groseilles, de framboises, de pommes; je n'y ai trouvé que des traces de cuivre, mais une très-grande quantité de fer, qui doit provenir des plaques de fer qui servent à exprimer le jus de ces fruits.

Thés.

Comme je l'ai mentionné, M. Sarzeau, dans son travail, a signalé la présence du cuivre dans le thé. Du reste, la couleur de cette substance pourrait donner lieu à sophistication, et on a trouvé dans le commerce des thés ayant déjà servi une fois, dont les feuilles avaient été roulées et desséchées sur des plaques en cuivre, ou même roulées dans un sel de cuivre verdâtre insoluble, tel que le carbonate.

J'ai essayé quatre échantillons de thés pris chez différents épiciers; j'ai opéré sur 60 grammes de chacun, mais je n'ai obtenu que des traces de cuivre. Le précipité que me donnait la liqueur ammoniacale additionnée d'acide sulfhydrique, après quarante-huit heures, n'était, pour aucun des échantillons, assez considérable pour qu'il me fût possible de doser ce sulfure.

Le cuivre que l'on trouve dans le thé provient probablement de la dessiccation des feuilles humides sur des plaques de cuivre; non que ce soit là une sophistication, mais un usage établi dans les pays mêmes qui nous fournissent cette substance.

CUIVRE EN CONTACT AVEC DIFFÉRENTS LIQUIDES.

Je rapporterai ici les §§ XX et XXI du titre 2 de l'ordonnance du 28 février 1853.

§ XX. Il est défendu aux vinaigriers, épiciers, marchands de vins, traiteurs et autres, de préparer, de déposer, de transporter, de mesurer et de conserver dans des vases de cuivre et de ses alliages, non étamés, de plomb, de zinc, de fer galvanisé, ou dans des vases faits avec un alliage dans lequel entrerait l'un des métaux désignés ci-dessus, aucuns liquides ou substances alimentaires susceptibles d'être altérés par l'action de ces métaux.

§ XXI. La prohibition portée en l'article ci-dessus est applicable aux robinets fixés aux barils dans lesquels les vinaigriers, épiciers et autres marchands renferment le vinaigre.

J'ai fait des expériences avec un robinet de cuivre, avec du vin, du cidre, de la bière et du vinaigre. Non-seulement il devrait être défendu aux marchands de se servir de robinets de métal pour le vinaigre, mais également pour les autres liquides; car il ressort de mes expériences que tous ces liquides, mis en contact avec le cuivre, en dissolvent suffisamment pour porter atteinte à la santé.

J'ai d'abord inciméré et soumis ces différents liquides aux réactifs avant d'y plonger le robinet. Celui-ci est resté en contact avec chacun d'eux pendant 36 heures.

500 grammes traités avant le contact ont donné :

Vin, traces de cuivre; — cidre, rien; — bière, rien; — vinaigre, traces de cuivre.

500 grammes traités après le contact ont donné :

Vin.	0,03 de sulfure de cuivre	ou 0,02	de Cu.
Cidre.	0,009 —	0,006	—
Bière.	0,008 —	0,005	—
Vinaigre.	0,039 —	0,026	—

Ces liquides, soumis à la pile, donnaient des plaques sensiblement recouvertes de cuivre, du reste rendu plus visible par l'exposition dans l'atmosphère d'hydrogène sulfuré.

L'élément platine et acier décelait également le cuivre.

On voit donc que l'ordonnance devrait s'étendre à tous les liquides potables, car ils peuvent tous dissoudre du cuivre.

M. Chevallier a fait des expériences sur des robinets en cuivre et sur le cuivre des cannelles des marchands de vins, et s'est assuré que souvent ce métal était arsenifère; j'ai donc fait une expérience pour m'assurer s'il se dissolvait de l'arsenic en même temps que du cuivre.

A cet effet, je mis le robinet pendant quatre jours en contact avec un demi-litre de vin; j'évaporai ensuite à consistance d'extrait, puis je carbonisai par l'acide sulfurique. Après avoir pulvérisé le charbon, je le traitai à chaud par l'eau à plusieurs reprises, et je soumis la liqueur à un appareil de Marsh qui fonctionnant à blanc, ne me donna pas la moindre trace d'arsenic. La liqueur introduite peu à peu, ne m'en donna pas davantage.

Le robinet dont je me suis servi contenait-il de l'arsenic ou non? Je ne m'en suis pas assuré; le temps me presse trop pour me permettre de recommencer ces expériences.

Cependant, quoiqu'il soit mis hors de doute par les expériences de M. Chevallier que souvent le cuivre du commerce renferme de l'arsenic, il n'en est pas moins vrai que tout le cuivre n'est pas arsénifère, et s'il renferme de l'arsenic, ce ne doit être qu'en petite quantité; car il est de l'intérêt même du fabricant d'éliminer ce corps autant que possible, puisqu'il communique au cuivre la propriété de devenir cassant.

CONCLUSIONS.

Des faits que je viens d'exposer, il résulte :

1° Que, malgré les soins et la surveillance de la police de santé, le cuivre se trouve encore en quantité assez notable dans beaucoup de substances alimentaires ;

2° Que si ce cuivre n'y est pas introduit frauduleusement, il provient de l'incurie des fabricants qui ne veillent pas assez à la propreté des vases en cuivre qu'ils emploient ;

3° Que le meilleur moyen de remédier à cet état de choses serait de remplacer les vases en cuivre par des vases formés d'un métal inoffensif ;

4° Qu'il serait fort à désirer que les sages mesures prises dans l'ordonnance de police de février 1853 fussent rigoureusement appliquées, et qu'on étendît, comme je l'ai dit, la défense des robinets de cuivre à tous les liquides qui peuvent servir à la boisson de l'homme.

De plus, je décris dans ce travail des tentatives faites pour extraire tout d'une pièce le cuivre contenu dans les substances alimentaires, en me servant pour cela d'une pile à courant constant. Les résultats obtenus sous ce rapport sont, en résumé, les suivants :

1° La pile est insuffisante pour retirer tout le cuivre contenu dans des substances organiques ;

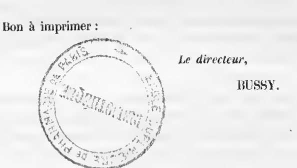
2° Néanmoins elle donne des résultats qualitatifs plus précis que les réactifs employés jusqu'à ce jour ;

3° La pile de Bunsen peut être avantageusement remplacée par un élément fer et platine, dont je donne la description ;

4° L'emploi de cet élément est préférable au fil de fer ou à l'aiguille en acier.

Je ne me dissimule pas que cet élément fer et platine eût dû être de ma part l'objet d'une étude plus approfondie; mais, pressé par le temps, je suis obligé de m'en tenir provisoirement aux recherches que je viens d'exposer, trop heureux si par elles j'ai pu donner à mes maîtres un témoignage de ma gratitude pour leurs bienveillants conseils, et une preuve du soin avec lequel j'ai médité leurs savantes leçons.

Bon à imprimer :



Le directeur,

BUSSY.

Paris. — Imprimé par E. Thunot et Cᵉ, 26, rue Racine.